

⑬日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭52-155614

⑥Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 03 C 3/14  
C 03 C 3/30

識別記号  
1 0 1

⑦日本分類  
21 A 22

庁内整理番号  
7417-41

④公開 昭和52年(1977)12月24日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭高屈折低分散光学ガラス

①特 願 昭51-72737

②出 願 昭51(1976)6月22日

②発明者 小森田藤夫  
八王子市東浅川町202

②発明者 中原宗雄  
相模原市小山1の15の46

①出願人 株式会社小原光学硝子製造所  
相模原市小山1丁目15番30号

④代理人 弁護士 羽柴隆

明 細 書

1.発明の名称 高屈折低分散光学ガラス

2.特許請求の範囲

重量％で、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10～17％未満、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20～55％、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5～38％、W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5～45％、ZrO<sub>2</sub> 0～10％、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～30％、但し、ZrO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2～35％、SiO<sub>2</sub> 0～8％、GeO<sub>2</sub> 0～5％、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～16％、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5％、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～38％、但し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～40％、TiO<sub>2</sub> 0～20％、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～31％、PbO 0～20％、SnO<sub>2</sub> 0～3％、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5％、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5％、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5％、MgO、CaO、SrO、BaOおよびZnOの一種または二種以上の合計0～17％、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oの一種または二種以上の合計0～0.5％の組成からなる高屈折低分散光学ガラス

3.発明の詳細な説明

本発明は、有害なThO<sub>3</sub>、CdOおよびBeO等を含

有せず、Nd = 1.85～1.96、 $\nu_d = 43 \sim 28$ の範囲の高屈折低分散性能を有し、かつ、失透しがたい安定なB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>および(または)Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系からなる光学ガラスに関する。

従来、上記のような有害成分を含有する高屈折低分散光学ガラスが種々知られており、これらを改良して無害化する試みが英国特許明細書第1,183,996号、日本特許公開公報昭48-37410号および同昭49-55705号等に表示されている。しかしながら、これらに表示されたガラスは、いずれも改良前のガラスにみられる高性能領域範囲に及ぶ高屈折低分散性を十分発揮し得ず、また高性能なものほど失透しやすく不安定で量産に適さない等の欠点がある。

本発明は、上述の明細書および公報に表示されたガラスにみられる諸欠点を解消し、上記有害成分を用いることなく、しかも、高屈折低分散性に卓効のある新規の光学ガラスを得ることを目的とする。

本発明者等は、多くの試験研究の結果、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する光学ガラスとしては、従来から研究開発データが未知の分野に属するB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

-  $WO_3$  -  $ZrO_2$  および (または)  $Ta_2O_5$  系のガラスによつて、上記の目的を達成し、 $N_d = 1.85 \sim 1.96$ 、 $V_d = 43 \sim 28$  の高屈折低分散光学ガラスが得られることをみだし、本発明をなすに至つた。

即ち、本発明のガラスは、比較的少量の  $B_2O_3$ 、比較的多量の  $La_2O_3$ 、比較的広範囲にわたる量の  $Gd_2O_3$  と  $WO_3$  のほか適量の  $ZrO_2$  および/または  $Ta_2O_5$  を必須成分として含有し、上記所望の光学性能と安定性を有することを特徴としており、その成分組成を重量%で示すと、つぎのとおりである。

$B_2O_3$  10 ~ 17% 未満、 $La_2O_3$  20 ~ 55%、 $Gd_2O_3$  0.5 ~ 38%、 $WO_3$  0.5 ~ 45%、 $ZrO_2$  0 ~ 10%、 $Ta_2O_5$  0 ~ 30%、但し、 $ZrO_2 + Ta_2O_5$  2 ~ 35%、 $SiO_2$  0 ~ 8%、 $GeO_2$  0 ~ 5%、 $Y_2O_3$  0 ~ 16%、 $Tb_2O_3$  0 ~ 5%、 $Yb_2O_3$  0 ~ 38%、但し、 $Y_2O_3 + Tb_2O_3 + Yb_2O_3$  0 ~ 40%、 $TiO_2$  0 ~ 20%、 $Nb_2O_5$  0 ~ 31%、 $PbO$  0 ~ 20%、 $SnO_2$  0 ~ 3%、 $Al_2O_3$  0 ~ 5%、 $In_2O_3$  0 ~ 5%、 $Bi_2O_3$  0 ~ 5%、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  および  $ZnO$  の一種または二種以上の合計 0 ~ 17%、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$

とをみだした重要成分である。 $WO_3$  の量は 0.5% 未満ではこれらの効果が乏しくなり、また 45% を超えるとかえつて失透傾向が増大するので好ましくない。

$ZrO_2$  は、ガラスの失透傾向を防止し、 $La_2O_3$  に比較し屈折率を高めるのに有効であるが、その量が 10% を超えると、逆に失透傾向が著しく増大するので好ましくない。

$Ta_2O_5$  は、 $La_2O_3$  とほぼ同じ屈折率をガラスに与え、30% までは失透しがたい安定なガラスを得るのに有効であるが、その量を超えると溶融中に未溶解物を生じやすくなり、均質なガラスを得ることが困難となる。

また、本発明のガラスにおいては、目的とする光学性能を維持しつつ失透傾向を防止するために、 $ZrO_2$  と  $Ta_2O_5$  の一種または二種を存在させることが重要であり、これらの合計量が 2% 未満ではその効果を期待しがたく、また 35% を超えるとガラスの溶融性が悪化したり、失透傾向を生ずるようになる。

つぎに述べる成分は、本発明において必須成分で

特開 昭52-154614 (2)

および  $K_2O$  の一種または二種以上の合計 0 ~ 0.5%

本発明にかかる光学ガラスの各成分の組成範囲を、上記のように限定した理由は次のとおりである。

即ち、 $B_2O_3$  の含有量は、10% より少ないと失透傾向が著しく増大し、量産規模の製造に適さない。また、この量が 17% 以上では、本発明の光学性能を満足し得なくなる。

$La_2O_3$  は、ガラスに高屈折低分散性を与えるのに重要な成分であるが、本発明の目的とする光学性能を得るには 20% 以上含有する必要がある、またこの量が 55% より多いと失透傾向が著しく増大し安定なガラスとはなりがたい。

$Gd_2O_3$  は、本発明のガラスにおいて、 $La_2O_3$  とほぼ同様の光学的特性をガラスに与えるが、失透傾向を防止して量産し得るほどの安定性を維持するため必要であり、 $Gd_2O_3$  の量が 0.5% より少ないとその効果が乏しくなり、また 38% より多いと分相を生じて均質なガラスを得ることが困難となる。

$WO_3$  は、本発明においてガラスの屈折率を高め、また失透傾向を防止するため広範囲に導入し得るこ

はないが、それぞれの限定範囲内で用いるならば、ガラスの光学性能を補正したり、失透傾向を一層防止するのに有効である。

即ち、 $SiO_2$  および  $GeO_2$  は溶融の際ガラスの粘性を高めて失透傾向を防止するのに有効であるが、 $SiO_2$  の量は、8% を超えると未溶解物が生じ、均質なガラスを得ることが困難となる。また、 $GeO_2$  の量は、5% を超えるとかえつて失透傾向が増大し、安定なガラスを得ることが困難となる。

$Y_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$  および  $Yb_2O_3$  は、本発明においてガラスの光学性能に与える効果が  $La_2O_3$  と類似しており、それぞれ  $Y_2O_3$  16% まで、 $Tb_2O_3$  5% まで、 $Yb_2O_3$  38% までの導入は失透傾向を防止するのに有効である。しかし、 $Y_2O_3$  と  $Yb_2O_3$  は、それぞれ上記限定量を超えると、かえつて失透傾向が増大し、ガラスは不安定となる。また  $Tb_2O_3$  の場合は、上記限定量を超えるとガラスに着色を与えるので好ましくない。さらに、これらの成分の合計量が 40% を超えるとガラスは失透し不安定となりやすい。

$TiO_2$  と  $Nb_2O_5$  は、屈折率を高め、失透傾向の防止

に有効である。しかし、 $TiO_2$ の量が20%を超えるとガラスの着色が増し、使用に耐えがたくなる。また、 $Nb_2O_5$ の量が31%を超えると急激に失透傾向が増大するので好ましくない。

$PbO$ は、屈折率を高め、ガラスの熔融温度を下げ、さらに失透傾向を防止するのに有効である。しかし、その量が20%を超えるとかえって失透しやすくなるので好ましくない。

$SnO_2$ は、失透傾向を防止するのに有効であるが、その量が3%を超えるとガラスの着色が増すので好ましくない。

$Al_2O_3$ は、ガラスを熔融する際に粘性を高め、失透傾向を防止し、さらに $Ud_2O_3$ による分相を防止する効果がある。しかし、その量が5%を超えると失透しやすくなる。

$In_2O_3$ および $Bi_2O_3$ は、屈折率を高め、かつ、失透傾向を防止するのに有効であるが、いずれもその量が5%を超えると着色が増すので好ましくない。

$MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ および $ZnO$ は、熔融の際 $SiO_2$ 原料の融剤として、また防失透剤として有

特開 昭52-155614 (3)

効に作用するが、これらの成分の内の一種または二種以上の合計量が17%を超えると失透しやすくなるので好ましくない。

$Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ の導入は、ガラスを熔融する際、 $SiO_2$ 原料の融剤として有効に働くが、これらの成分の内の一種または二種以上の合計量が0.5%を超えると後端に失透しやすくなるので好ましくない。

なお、上述の酸化物ガラス成分例えば $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ あるいは $MgO$ 等の一部をそれぞれ $YF_3$ 、 $AlF_3$ あるいは $MgF_2$ 等の弗化物で置換し、ガラスを熔融しやすくしたり、失透の防止に役立てたりすることができ。しかし、ガラス中の弗素の含有量は、2%程度以内にとどめておくことが望ましい。

つぎに、本発明にかかる光学ガラスの実施組成例を第1表に、またこれに対応するガラスの光学性能( $N_d$ ,  $V_d$ )と失透析出温度( $T$ )を第2表に示した。ここで、失透析出温度は、約1mmの大きさのガラス粒を温度傾斜炉で30分間保温して測定した結果である。

表にみられるとおり、実施例のガラスは、いずれも高度の高屈折低分散性能を有し、また失透析出温度から十分安定であることがわかる。また、これらのガラスは $B_2O_3$ の含有量が比較的少ないため、公知の $B_2O_3$ 、 $La_2O_3$ を含有する光学ガラスより一般に熔融時の粘度が高く、したがって、比較的高い熔融温度(1340~1420℃)を要する。しかし、これらのガラスは白金るつぼ等を用いて熔融し、泡切れを行い十分攪拌し均質化した後、適当な温度で金型に流込んでアニールすることにより、容易に製造することができる。

このように、本発明の光学ガラスは、 $ThO_2$ 、 $CdO$ および $BeO$ 等の有害な成分を含有していないにも拘らず、 $N_d = 1.85 \sim 1.96$ 、 $V_d = 43 \sim 28$ の範囲の極めて高度の高屈折低分散性能を有し、しかも失透しがたく安定であるので、工業的製造に適しており、有用である。

出願人代理人 羽 柴 隆

第 1 表

(単位:重量パーセント)

№	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	16.3	38.4	9.6	1.4	5.0	15.7	5.0	8.6				
2	11.0	33.0	25.0	7.0	4.0	9.0	6.0	5.0				
3	11.0	38.0	3.0	13.5	4.5	15.0	3.0	12.0				
4	16.9	41.1	4.0	15.0	4.0	19.0						
5	14.0	28.0	30.0	5.0	6.0	14.0	3.0					
6	14.0	24.0	1.0	13.0	6.0	26.0		16.0				
7	15.0	55.0	0.5	5.0		24.5						
8	10.5	25.0	26.0	30.0		6.0	2.5					
9	15.0	25.0	5.0	45.0	10.0							
10	16.0	39.0	1.0	14.0		30.0						
11	15.0	30.0	20.0	0.5	7.0	27.5						
12	10.0	34.5	15.0	15.0	4.0	17.0	4.5					
13	14.0	40.0	1.0	10.0	7.0	28.0						
14	16.0	20.0	38.0	5.0	6.0	15.0						
15	14.0	20.0	1.5	10.0	3.0	11.0	3.0		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 37.5 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.0	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0		
16	16.5	21.0	0.5	5.0	3.0	15.0		12.0			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 7.0 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10.0	YF <sub>3</sub> 5.0
17	15.0	36.0	4.0	32.0	2.0		4.0					
18	16.6	31.0	9.4	6.9	3.4	9.3	3.0	5.4				
19	12.0	40.0	2.0	25.0	3.0	15.0				Ti <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20.0		
20	13.0	41.5	1.5	20.0	3.5	17.0		2.0				
21	16.9	41.7	3.3	5.0	3.5	9.6						
22	16.7	33.0	2.0	5.3	3.5	8.5						
23	16.8	30.0	9.2	9.0	8.0	10.0	8.0					

(単位:重量パーセント)

№	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
24	15.0	32.0	2.3	13.3	6.0	20.0	1.4			PbO 10.0 PbO 20.0 GeO <sub>2</sub> 5.0		
25	15.0	30.6	5.0	0.5	6.0	17.5	5.4				SnO <sub>2</sub> 3.0	
26	12.0	31.0	6.0	25.0		18.0						Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0
27	12.0	45.0	1.0	17.0	4.0	14.0	2.0					
28	14.0	33.0	7.0	23.0	3.0	15.0						
29	14.0	34.0	5.0	21.0	4.0	17.0						
30	16.0	38.0	10.0	7.0	3.0	14.0	4.0					
31	15.5	39.0	3.0	18.0	3.5	15.5	4.5					
32	16.4	36.0	1.0	18.5	3.5	17.5	4.6					
33	12.0	40.0	2.0	18.0	4.5	15.0	7.0					
34	16.5	28.8	2.0	5.0	7.0	7.8	4.6					
35	14.0	31.7	3.0	17.0	5.0	22.0	7.0					
36	12.0	32.0	13.0	17.0	4.0	15.0	6.5					
37	12.0	29.0	16.0	17.0	4.0	15.0	6.5					
38	15.3	40.0	2.0	17.5	3.0	16.2	3.8					

第 2 表

№	N d	V d	実測時 流量(ℓ)
1	1.8538	42.6	1160
2	1.8800	40.7	
3	1.9193	36.0	1200
4	1.8932	36.5	1150
5	1.9013	37.6	1160
6	1.9178	30.1	1170
7	1.9083	35.4	1160
8	1.9123	34.1	1145
9	1.8733	30.3	
10	1.8894	31.0	1150
11	1.9147	34.8	1180
12	1.9166	36.0	1190
13	1.9218	30.5	1140
14	1.9103	37.4	1190
15	1.8802	36.1	1180
16	1.8945	37.0	1195
17	1.8633	32.1	1130
18	1.8843	29.1	1120
19	1.9581	30.8	
20	1.9402	33.2	
21	1.9542	28.5	1070
22	1.9582	28.0	1080
23	1.8556	28.3	1090

№	N d	V d	実測時 流量(ℓ)
24	1.9166	32.5	1160
25	1.8846	34.7	1140
26	1.9098	32.2	1085
27	1.8720	36.4	1110
28	1.9178	32.8	1080
29	1.9254	29.3	1045
30	1.8581	37.2	1075
31	1.8576	32.5	1060
32	1.8502	31.2	1050
33	1.8717	32.5	1055
34	1.8531	35.5	1150
35	1.8536	37.6	1145
36	1.8715	36.0	1075
37	1.8705	35.9	1070
38	1.8651	32.3	1080